

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-028154
 (43)Date of publication of application : 30.01.1990

(51)Int.Cl. C07D209/96
 C07D487/10
 C07D491/107
 C07D493/10
 C07D495/10
 C07D521/00

(21)Application number : 63-277495 (71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD
 (22)Date of filing : 04.11.1988 (72)Inventor : TANAKA TAKASHI
 IMURA TOMOHITO
 KIDA YASUJI

(30)Priority

Priority number : 62282131	Priority date : 10.11.1987	Priority country : JP
62283116	11.11.1987	JP
63 80250	02.04.1988	JP

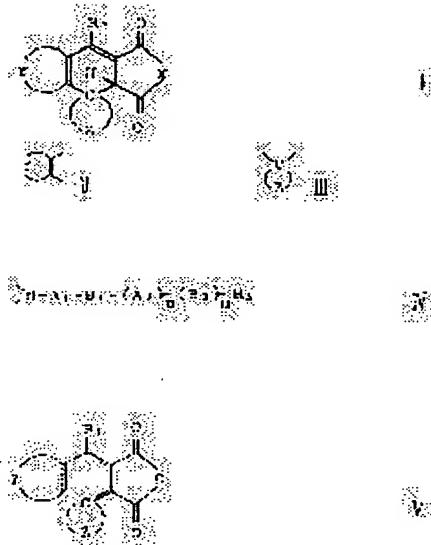
(54) NOVEL COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I [the group formula II is bivalent hydrocarbon group or unsaturated heterocyclic group; R1 is hydrocarbon group or heterocyclic group; the group of formula III is norbornylidene or adamantylidene; X is O, NR₂, group of formula IV, N-A₃-A₄ or N-A₃-R₄; R₂ is H, alkyl or aryl; A₁-A₃ are alkylene, alkylidene, cycloalkylene, etc.; B₁ and B₂ are O, CO, OC(=O), C(=O)NH, etc.; m and n are 0 or 1 (n=0 when m=0); R₃ is alkyl, naphthyl, etc.; A₄ is naphthyl; R₄ is halogen, CN or NO₂].

USE: A photochromic material capable of repeating the color-development and color-extinction in high durability. The durability can be further improved by combining the compound with an ultraviolet stabilizer.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by cyclizing a compound of formula V or reacting a compound of formula V with an amine of formula H₂N-R₂, H₂N-A₃-A₄, etc., and cyclizing the reaction product.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-28154

⑬ Int. Cl. 5

C 07 D 209/96
487/10
491/107
493/10
495/10
521/00

識別記号

府内整理番号

7375-4C
8413-4C
8413-4C
7431-4C
7431-4C

A

⑭ 公開 平成2年(1990)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全37頁)

⑮ 発明の名称 新規化合物及びその製造方法

⑯ 特願 昭63-277495

⑰ 出願 昭63(1988)11月4日

優先権主張 ⑲ 昭62(1987)11月10日 ⑳ 日本 (JP) ㉑ 特願 昭62-282131
㉒ 昭62(1987)11月11日 ㉓ 日本 (JP) ㉔ 特願 昭62-283116
㉕ 昭63(1988)4月2日 ㉖ 日本 (JP) ㉗ 特願 昭63-80250

㉘ 発明者 田中 隆 山口県新南陽市富田4488

㉙ 発明者 伊村 智史 山口県徳山市花畠町7-3

㉚ 発明者 木田 泰次 山口県下松市末武下61-36

㉛ 出願人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明細書

アダマンナリデン基
Xは、酸素原子

1. 発明の名称

新規化合物及びその製造方法

基 >N-R₂

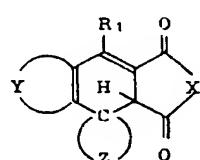
基 >N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₃

基 >N-A₃-A₄ または

基 >N-A₃-R₄ を示す。

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 [1]



[1]

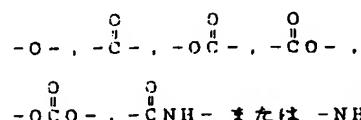
但し、上記(C)_zがアダマンチリデン基のときは、Xは酸素原子または基 >N-R₂以外の基から選ばれる。

ここで、

R₂は、水素原子、アルキル基またはアリール基。

A₁, A₂およびA₃は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカンジイル基。

B₁およびB₂は、同一もしくは異なり、



式中

Yは、それぞれ置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基または2価の不飽和複素環基。

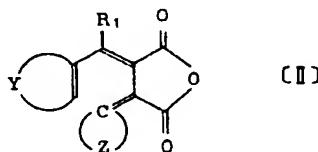
R₁は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基または1価の複素環基。

(C)_zは、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン基または

m および n は、それぞれ独立して 0 または 1 を示すが、 m が 0 の時は n は 0 である。
 R_3 は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基。
 A_4 は、置換基を有していてもよいナフチル基。
 R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を示す。

で表わされる化合物。

(2) 下記一般式 [II]



式中、 および R_1 は、前記一般式 [I] における定義と同じ
で表わされる化合物を環化させるか、或いは

一般式 [I] における定義と同じ
で表わされるイミド化合物をアルカリ金属と
反応させ、次いで下記一般式 [V-a], [V-b], [V-c], [V-d] または [V-e]
における定義と同じ

$Br - R_2$ [V-a]
 $Br - A_1 - B_1 - (A_2)_m (B_2)_n R_3$ [V-b]
 $Br - A_3 - A_4$ [V-c]
 $Br - A_3 - R_4$ [V-d]
 式中、 R_2 , R_3 , R_4 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ,
 B_1 , B_2 , m および n は、前記一般式 [I]
における定義と同じ

で表わされる異素化合物と反応せしめること
を特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の化
合物の製造方法。

(4) 特許請求の範囲第(1)項記載の化合物よりな
るフォトクロミック材。

(5) 高分子重合体 100 重量部と特許請求の範
囲第(1)項記載の化合物 0.001 ~ 70 重量部
よりなることを特徴とする組成物。

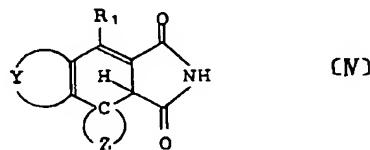
(6) 特許請求の範囲第(1)項記載の化合物 100

前記一般式 [II] で表わされる化合物と下記一
般式 [III-a], [III-b], [III-c] または [III-
d]。
 $H_2N - R_2$ [III-a]
 $H_2N - A_1 - B_1 - (A_2)_m (B_2)_n R_3$ [III-b]
 $H_2N - A_3 - A_4$ [III-c]
 $H_2N - A_3 - R_4$ [III-d]

式中、 R_2 , R_3 , R_4 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ,
 B_1 , B_2 , m および n は、前記一般式 [I]
における定義と同じ

で表わされるアミン化合物とを反応せしめ、
次いで環化せしめることを特徴とする特許請
求の範囲第(1)項記載の化合物の製造方法。

(3) 下記一般式 [IV]



式中、 および R_1 は、前記

重量部と紫外線安定剤 0.01 ~ 10.000 重
量部よりなることを特徴とする組成物。

(7) 特許請求の範囲第(5)項記載の組成物よりな
るフォトクロミックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

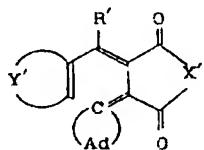
本発明は、フォトクロミック作用を有する
新規化合物、その製造方法、およびその利用
に関する。更に詳しくは、太陽光もしくは水
銀灯の光のような紫外線を含む光の作用によ
り無色から着色した形態に変化し、その変化
が可逆的であり、しかも優れた耐久性を有する
新規化合物、その製造方法およびその利用
に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課
題]

フォトクロミズムとは、ここ数年来注目を
ひいてきた現象であって、ある化合物に太陽
光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む
光を照射すると速やかに色が変わり、光の照

対をやめて暗所におくと元の色にもどる可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ從来から色々の構造の化合物が合成され提案されてきたが、その構造には特別な共通の骨格は認められない。

近年、これらの種々のフォトクロミック化合物の中でも、下記の一般式



[式中の

は置換若しくは非置換のアダマンチリデン基を表わし。R'は水素、アリール基、アラルキル基、もしくは複素環基を表わし。X'は酸素もしくは>N-R''(ここでR''は水素、アリール基、アルキル基、もしくはアラルキル基である。)を表わし。

は上記と同じ。)

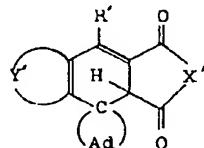
上記のフォトクロミック化合物は、堅いひずみのないカゴ状のアダマンチリデン基を有しているために六員環の一部をなす単結合を弱めて、太陽光の照射で電子循環的な閉環を容易にし、結果として着色形態を生じると考えられている。しかしながら、上記フォトクロミック化合物は、着色した形態が比較的安定であり、太陽光の照射をやめても退色速度があまり速くない。また、このフォトクロミック化合物は、着色と消色とを繰り返す可逆的な耐久性に乏しいという欠点を有している。

上記の公開特許公報によればX'は酸素もしくは>N-R''と定義され、R''としては水素、アリール基、アルキル基もしくはアラルキル基と定義されているが、好ましい例としてはR''がメチル又はフェニルが示され、具体例としては水素が示されているのみである。

前記フォトクロミック化合物の耐久性は、

は芳香族基もしくは不飽和複素環基を示す。]で表わされる化合物は、紫外線を吸収して着色し、また白色光で急速に戻る高い感光性を有する一連のフォトクロミック化合物として知られている(米国特許第4220708号明細書参照)。しかし、このような化合物は白色光で無色形に戻る傾向を示すため、太陽光で全くもしくは殆んど着色しない。

上記の化合物は、加熱することによって、太陽光で着色する下記の構造を有するフォトクロミック化合物になることが知られている(特開昭60-155179号公報参照)。



(式中の

, R', X' および

上記した公開特許公報によればAM2ランプの連続照射で着色濃度が初期値の1/2に減少するのに要する時間(T^{1/2})で評価されており、上記一般式中、R'がメチル基、X'が酸素原子、Y'がチエニレン基である化合物の耐久性は2000分と記載されている。しかしながら、本発明者らが上記と同一の化合物についてキセノンランプを用いてその耐久性を確認した結果、そのT^{1/2}はわずかに3.5時間に過ぎなかつた。

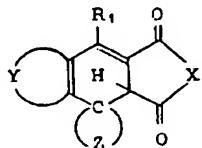
と/orに上記したフォトクロミック化合物は、着色と消色とを可逆的に繰り返す耐久性に乏しい。そこで、十分な耐久性を有するフォトクロミック化合物の出現が望まれていた。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、着色と消色とを可逆的に耐久性良く繰り返すフォトクロミック化合物を得ることを目的として研究を重ねた結果、新

規な化合物の創製に成功し、且つ該化合物が上記の目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式[I]



[I]

式中

Y は、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基または 2 価の不飽和複素環基。

R_1 は、それぞれ置換基を有していてもよい 1 価の炭化水素基または 1 価の複素環基。

Z は、それぞれ置換基を有していてもよい ノルガルニリデン基またはアダマンチリデン基。

X は、酸素原子。

1 を示すが、 \square が 0 の時は \square は 0 である。

R_2 は、それぞれ置換基を有していてもよい アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基。

A_1 は、置換基を有していてもよい ナフチル基。

R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を示す。

で表わされる化合物である。

本発明における前記一般式[I]において、

Y の基は、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基であって、これらの基は多くとも 5 個、好ましくは 3 個までの置換基を有していてもよい。芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 20、好ましくは炭素数 6 ~ 14 個を有するものであり、かかる芳香族炭化水素環を形成する環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環が挙げられ

基 $>\text{N}-\text{R}_2$

基 $>\text{N}-\text{A}_1-\text{B}_1-(\text{A}_2)_{m}(\text{B}_2)_{n}\text{R}_3$

基 $>\text{N}-\text{A}_3-\text{A}_4$ または

基 $>\text{N}-\text{A}_3-\text{R}_4$ を示す。

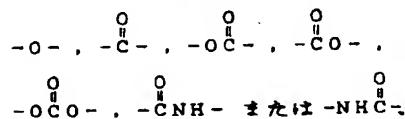
但し、上記 $\text{C} \begin{cases} / \\ \backslash \\ \text{Z} \end{cases}$ がアダマンチリデン基のときは、 X は酸素原子または基 $>\text{N}-\text{R}_2$ 以外の基から選ばれる。

ここで、

R_2 は、水素原子、アルキル基またはアリール基。

A_1 、 A_2 および A_3 は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカンジイル基。

B_1 および B_2 は、同一もしくは異なり、



\square および \square は、それぞれ独立して 0 または

る。

また、不飽和複素環基としては、塩素原子、酸素原子および硫黄原子の如きヘテロ原子の少なくとも 1 種を 1 個含む 5員環または 6員環の単環複素環基或いはこれらにベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した形の縮合複素環基が示される。かかる複素環基を形成している環としては、例えビロール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環などの含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環、ピラン環などの含酸素複素環；チオフエン環、ベンゾチオフエン環などの含硫黄複素環が挙げられる。

前述したように、 Y で示される芳香族炭化水素基または不飽和複素環基には、多くとも 5 個、好ましくは 3 個までの置換基が含有されていてもよい。かかる置換基の例としてはフッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン原子；ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；カルボキシル基；メチルア

ミノ基、ジエチルアミノ基の如き炭素数1～4のアルキルアミノ基；メチル基、エチル基、プロピル基、テープチル基の如き炭素数1～4の低級アルキル基；トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基などのハロゲン原子を1～3個有するハロゲン化低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、テープトキン基の如き炭素数1～4の低級アルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、トルイル基の如き炭素数6～10のアリール基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基の如き炭素数6～14のアリールオキシ基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基の如き炭素数7～15のアラルキル基；ベンジルオキシ基、フェニルプロボキシ基の如き炭素数7～15のアラルコキシ基および炭素数1～4のアルキルチオ基などが挙げられる。これらの置換基は、同種であっても異種であってもよく、また位置は特に制限されない。

上記  は、ハロゲン原子、ニトロ基、

シアノ基、アミノ基、炭素数1～4のアルキルチオ基、炭素数1～4のアルキル基及び炭素数1～4のアルコキシ基よりなる群から選ばれた原子または基の少なくとも1個によつて、それぞれの場合に置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基または2価の不飽和複素環基であるのが好ましい。

また、上記  が、上記した各置換基

の1～3個によってそれぞれの場合に置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基または窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した縮合複素環基であるのは一層好ましい。

さらに上記  が、2価のベンゼン環、

複素原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環またはこの複素環にベンゼン環或いはシクロヘキセン環が縮合した形の縮合複素環であるものが好ましい。これらベンゼン環、単環複素環または縮合複素環には、前記した置換基が1～2個含まれているものも同様に好ましい態様である。

前記一般式[1]における R₁ は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基または1価の複素環基である。

かかる R₁ の炭化水素基としては脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素のいずれであつてもよいが、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の如き炭素数1～20、好ましくは1～6のアルキル基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基の如き炭素数6～14のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基の如き炭素数1～10、好ましくは1～4のアルキレン基を

有するアラルキル基が好適である。

また R₁ の複素環基としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子の如きヘテロ原子の少なくとも1種を1～3個、好ましくは1または2個含む5員環または6員環の単環複素環基或いはこれにベンゼンが縮合した縮合複素環基が好ましい。かかる複素環基の具体例

としては、前記  の定義において説明

した不飽和複素環基の例示の他にさらに飽和のビペリジン環、ビペラジン環、モルホリン環、ビロリジン環、インドリン環、クロマン環などの飽和複素環基を挙げることができる。

前記した R₁ の炭化水素基または複素環基には置換基を有していても特に差支えない。かかる置換基は、炭化水素基または複素環基に対し、多くとも5個、好ましくは3個まで含有することが好ましく、置換基の具体例としては、前記  において説明したもの

と同じ置換基を例示することができる。

上記 R₁ として好ましいのは、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基；または空素原子、酸素原子及び硫黄原子を 1 ~ 3 個、殊に 1 個含有する 5 員環または 6 員環の单環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環が結合した総合複素環基、殊に单環複素環基である。

さらに上記 R₁ として特に好ましいのは、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。

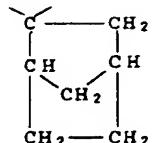
本発明における前記一般式 [I]において、

 (C) は、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン基またはアダマンチリデ

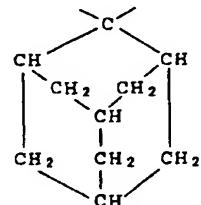
いてもよく、その数は 1 個またはそれ以上であってもよい。置換基を有する場合、その種類、数及び位置は、目的および用途によって任意に選択される。また複数の置換基を有する場合、同一の置換基であってもしく、また異種の置換基であってもよい。

上記ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基の置換基としては、例えば、ヒドロキシ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキルアミノ基；メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基；ベンジルオキシ基等の炭素数 7 ~ 15 のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基等の炭素数 6 ~ 14 のアリールオキシ基；メチル基、エチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基；フッ素、塩素、シユウ素等のハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；エトキシカルボニル等の炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基；トリフルオロメチル

基を意味する。ここでノルボルニリデン基は下記式



で表わされ、またアダマンチリデン基は下記式で表わされる。



上記式は、いずれも置換基を有さないノルボルニリデン基およびアダマンチリデン基の骨格構造を示したものである。これらノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基は、上記式の水素原子が置換基により置換されて

基等の炭素数 1 または 2 のハロゲン置換アルキル基；ニトロ基；フェニル基、トルイル基等の炭素数 6 ~ 10 のアリール基；フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の炭素数 7 ~ 9 のアラルキル基等が挙げられる。

これら置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素数 7 ~ 9 のアラルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。

本発明における前記一般式 [I]において X は、酸素原子 (-O-)、基 >N-R₂、基 >N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₃、基 >N-A₃-A₄ または基 >N-A₃-R₄ を示す。

しかし上記 X は、 (C) が置換基を有していてもよいノルボルニリデン基を表わす時は、上記の原子または基から任意に選択されるが、置換基を有していてもよいアダマンチリデン

基を表わす時は、酸素原子または基 $>N-R_2$ 以外から選ばれる。 $\binom{C}{2}$ が該アダマンチリデン基であり、且つXが酸素原子または基 $>N-R_2$ である化合物は、フォトクロミック性を有するが、耐久性が低く、長期の使用に耐えられず实用性に乏しい。

かくして、一般式〔1〕において、 $\binom{C}{2}$ が置換基を有していてもよいアダマンチリデン基のときはXは、 $A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_nR_5$ 、 基 $>N-A_3-A_4$ または基 $>N-A_3-R_4$ であるのが好ましく、特に基 $>N-A_3-R_4$ または基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_nR_5$ (但し、 R_5 はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子又は基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基である。) であるのが、得られる化合物のフォトクロミック性の耐久性の点からより好ましい。

られるために好ましい。

次に、上記Xにおける R_2 、 R_3 、 R_4 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 B_1 、 B_2 、 m およびnの定義について詳細に説明する。

R_2 は、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ローリー基、またはtert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられるが、これらの中で炭素数1～20のもの、さらに炭素数が1～10のものが好ましい。また該アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基またはナフチル基等の炭素数6～10のものが挙げられる。

A_1 、 A_2 および A_3 は、互いに同一であってもよく異なっていてもよく、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカシージイル基であることができる。これらの具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、

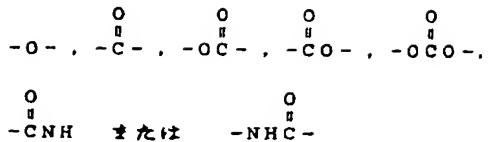
また、一般式〔1〕において、 $\binom{C'}{2}$ が置換基を有していてもよいノルボルニリデン基であり且つXが基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_nR_5$ 、 基 $>N-A_3-A_4$ または基 $>N-A_3-R_4$ 、 特に基 $>N-A_3-R_4$ または基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_nR_5$ (但し、 R_5 はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子又は基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基である。) であるのが、得られる化合物のフォトクロミック性の耐久性の点からより好ましい。

一般式〔1〕中のXが、上記した

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_nR_5$ のうち、 R_5 がナフチル基またはナフチルアルキル基である場合、および基 $>N-A_3-A_4$ である場合は、 R_5 又は A_4 で示されるナフチル基とイミド基 ($>N-$)との間にはさまれた主鎖の炭素数が3～7個の範囲であることが、フォトクロミック作用の耐久性に優れた化合物が得

ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基または2,2-ジメチルトリメチレン基などの炭素数1～10のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基またはイソブロピリデン基などの炭素数2～10のアルキリデン基；シクロヘキシレン基の如き炭素数3～10のシクロアルキレン基；2-メチルシクロヘキサン- α 、1-ジイル基 (-CH₂- $\text{H}\text{—}$)、4-メチルシクロヘキサン- α 、1-ジイル基 (-CH₂- $\text{H}\text{—}$)の如き炭素数6～10のアルキルシクロアルカシージイル基が挙げられる。 A_1 および A_2 としては、特に炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルキリデン基、炭素数3～6のシクロアルキレン基、炭素数6～7のアルキルシクロアルカシージイル基が好ましい。

B_1 および B_2 は、互いに同一であってもよく、また異なっていてもよく、下記群の2つの結合基から選ばれる。



四およびロは、それぞれ独立して0または1を示すが、0を示すときは $\{A_2\}_m$ または $\{B_2\}_n$ は、結合手を意味する。また、四が0の時はロも0を表わす。

R_5 は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基を示す。上記のアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10であることが好ましく、また、ナフチルアルキル基のアルキル基の炭素数は1～4が好ましい。

上記した各基の置換基は特に制限されないが、上記アルキル基は、ハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子または基で置換されていてよく、また上記ナフチル基またはナフチルア

前記した R_3 および A_4 の定義において、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素または臭素を挙げることができる。

本発明の前記した一般式[1]で示される化合物は、一般に常温で淡黄色の固体として存在し、また一般に次の(a)～(c)のような手段で一般式[1]の化合物であることを確認できる。

(a) プロトン核磁気共鳴スペクトル(H^1-NMR)を測定することにより、分子中に存在するプロトンの種類と個数を知ることができる。すなわち、δ7～8 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、δ1.2～2.5 ppm付近にアダマンチリデン基又は、ノルボルニリデン基に由来するプロトンに基づく幅広いピーク、δ1.2～4.0 ppm付近に R_1 がアルキル基の場合に該アルキル基に基づくピークが現われる。また、それぞれのδピーク強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの数を知ることができる。

ルキル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～3のアルキルアミノ基、炭素数1～3のアルキル基及び炭素数1～3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子または基で置換されていてよい。上記の R_3 で示されるアルキル基としては、前記 R_2 において例示したアルキル基と同様のものを使用することができる。またナフチルアルキル基としては、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基またはナフチルブチル基等を挙げることができる。

A_4 は、置換基を有していてよいナフチル基を示す。置換基の種類は特に制限されないが、該ナフチル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～3のアルキルアミノ基、炭素数1～3のアルキル基および炭素数1～3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子または基で置換されていてよい。また R_4 はハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表わす。

(b) 元素分析によって炭素、水素、窒素、イオウ、ハロゲンの各重量%を求めることができる。さらに、認知された各元素の重量%の和を100から減ずることにより、酸素の重量%を算出することができる。従って、相当する生成物の組成を決定することができる。

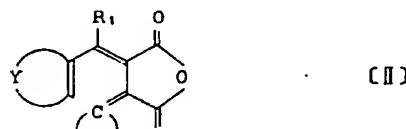
(c) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル($^{13}C-NMR$)を測定することにより、分子中に存在する炭素の種類を知ることができる。δ27～52 ppm付近にアダマンチリデン基、又は、ノルボルニリデン基の炭素に由来するピーク、δ1.5～3.5 ppm付近に R_1 がアルキル基の場合に該アルキル基の炭素に基づくピーク、δ110～150 ppm付近に芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基の炭素に基づくピーク、δ160～170 ppm付近に $>\text{C}=\text{O}$ の炭素に基づくピークが現われる。

本発明の前記一般式[1]の化合物は、如何なる方法により製造されたものでもよく、その製造方法の種類を問わない。しかし以下に

好ましく且つ代表的な方法を説明するが、本発明はそれらの方法に限定を受けるものではない。

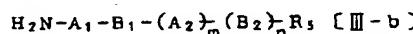
プロセスA:

このプロセスAは、下記一般式〔II〕



式中 Y および Z および R_1 は、前記一般式〔I〕における定義と同じ

で表わされる化合物を環化させるか、或いは前記一般式〔II〕で表わされる化合物と下記一般式〔III-a〕、〔III-b〕、〔III-c〕または〔III-d〕。



一般式〔II〕の酸無水物と上記〔III-a〕～〔III-d〕のアミン化合物を反応させ、次いで環化反応を行うことによって、Xが酸素原子以外のイミド環を有する本発明の目的とする一般式〔I〕の化合物を得ることができる。

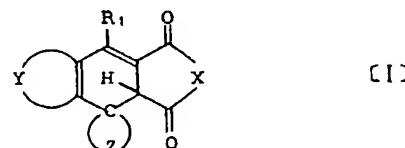
このプロセスAにおける反応は、溶媒中で行うのが好ましく、その溶媒としては、非プロトン系極性溶媒例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどが挙げられる。

上記一般式〔II〕の酸無水物を直接環化させる場合、或いはこの酸無水物と上記アミン化合物を反応させた後環化させる場合、いずれの場合の環化反応も同じ条件で実施することができる。この環化反応は、例えば160～220℃の温度に加熱するか、この加熱と紫外線照射を組合わせるか、或いはルイス酸触媒と接触させる方法が好適に採用される。ルイス酸触媒としては、公知の化合物、例えば $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $AlCl_3$ 等が何ら



式中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 B_1 、 B_2 、 m および n は、前記一般式〔I〕における定義と同じ

で表わされるアミン化合物とを反応せしめ、次いで環化せしめることを特徴とする下記一般式〔I〕



式中 Y および Z および R_1 は、前記一般式〔I〕における定義と同じ

で表わされる化合物の製造方法である。

このプロセスAにおいて、上記一般式〔II〕の酸無水物を環化反応に供することによって、本発明における一般式〔I〕においてXが酸素原子に相当する化合物が得られる。また前記

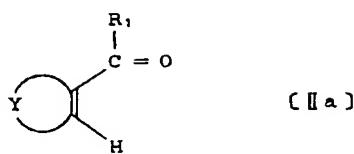
制限なく使用し得る。ルイス酸触媒の使用量も特に制限されないが、環化反応を行なうべき化合物1モルに対して、通常0.001～1モルの範囲で用いることが好ましい。

また、プロセスAにおいて、一般式〔II〕の酸無水物と一般式〔III-a〕～〔III-d〕のアミン化合物とを反応させる場合、その反応割合は広い範囲から採用されるが、一般にはモル比で1:10～10:1、好ましくは1:5～5:1の範囲が好適である。

上記の反応は、通常は温度が25～160℃、時間が1～24時間の条件で行なわれる。反応終了後、溶媒を除去し、塩化アセチルや無水酢酸等の脱水剤で脱水し、さらに得られた化合物の環化反応を前記条件下で行なうことによって、本発明の化合物〔I〕を得ることができる。

上記プロセスAにおいて、出発原料として使用される前記一般式〔II〕の酸無水物は、例えば下記方法によって製造することができる。

すなわち、下記一般式〔Ⅱa〕



式中 Y および R_1 は、前記一般式〔I〕における定義と同じで表わされるカルボニル化合物と、下記一般式〔Ⅱb〕



式中 Z は前記一般式〔I〕における定義と同じであり、 R_5 および R_6 は同一もしくは異なる炭素数1～6のアルキル基を示す。

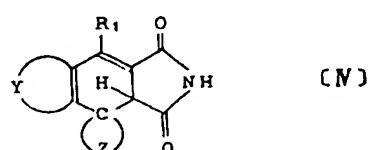
で表わされるコハク酸ジエステル誘導体とを縮合反応させ、後述する処理を行うことによ

反応終了後、得られたジカルボン酸ジエステルを遊離のジカルボン酸に変換する。この反応は、それ自体通常知られた塩基の存在下における加水分解反応の条件が用いられる。例えば、10%エタノール性水酸化ナトリウム溶液を用いて、0～80℃の温度で実施される。

かくして得られたジカルボン酸は、それ自体公知の方法に従って酸無水物とし前記一般式〔II〕の酸無水物とすることができます。酸無水物とする反応は、例えば無水酢酸、塩化アセチルなどの通常よく知られた試薬を使用することによって行なわれる。

プロセスB:

このプロセスBは、下記一般式〔IV〕



って、前記一般式〔II〕の酸無水物を得ることができます。

前記縮合反応において、一般式〔IIa〕のカルボニル化合物と前記一般式〔IIb〕のコハク酸ジエステル誘導体との反応割合は、広い範囲でよいが、一般にはモル比で1:1.0～1.0:1、好ましくは1:5～5:1の範囲である。反応は通常0℃～110℃、好ましくは10℃～100℃の範囲で実施される。また、反応は溶媒を用いて行うのが適当であり、その溶媒としては、非プロトン系溶媒が望ましく、その例としては、例えばベンゼン、ジエチルエーテル、トルエン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

この縮合反応は、一般に水素化ナトリウム、t-ブトキシド、ナトリウムエチラートなどの縮合剤の存在下に行なわれる。かかる縮合剤は前記一般式〔IIa〕のカルボニル化合物1モル当たり、通常0.1～1.0モルの範囲で使用される。

式中 Y 、 R_1 および $\overset{\sim}{\underset{Z}{\text{C}}}$ は、前記一般式〔I〕における定義と同じ

で表わされるイミド化合物をアルカリ金属と反応させ、次いで下記一般式〔V-a〕、〔V-b〕、〔V-c〕または〔V-d〕

$\text{Br}-R_2$ 〔V-a〕

$\text{Br}-A_1-B_1-(A_2)_m(B_2)_n-R_3$ 〔V-b〕

$\text{Br}-A_3-A_4$ 〔V-c〕

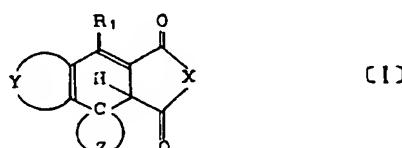
$\text{Br}-A_3-R_4$ 〔V-d〕

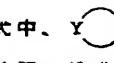
式中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、

B_1 、 B_2 のおよび \sim は、前記一般式〔I〕

における定義と同じ

で表わされる臭素化合物とを反応せしめることを特徴とする下記一般式〔I〕



式中、Y  およびXは、前記一般式【I】における定義と同じ。但し、Xは前記一般式【I】の定義の中から酸素原子である場合を除いた基から選ばれる。

で表わされる化合物の製造方法。

このプロセスBで使用されるアルカリ金属は、金属ナトリウム、金属カリウム及び金属リチウム等が用いられる。アルカリ金属の反応比率は、一般に上記一般式【N】で示される化合物1モルに対して1.0～10モルの範囲から選択される。また、上記一般式【V-a】～【V-d】で示される臭素化合物の反応比率は、一般にアルカリ金属を反応させて得られた【N】に対応する化合物1モルに対して0.5～10モルの範囲から選択することが好ましい。

この反応で使用される溶媒は、前述のプロセスAで説明したものと同様のものが使用される。反応温度は、通常0～100℃の範囲

を採用することが好ましい。

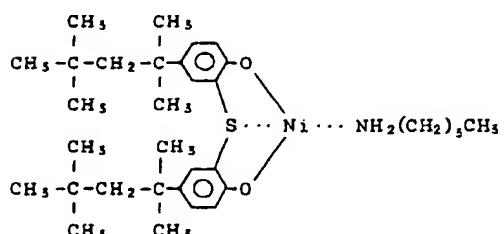
前述したプロセスAおよびプロセスBのいずれの方法によっても、また、これらの改変によっても本発明の前記一般式【I】の化合物を得ることができる。

本発明における前記一般式【I】の化合物は、それ自体フォトクロミック作用を有しており、その耐久性は優れているが、紫外線安定剤と組合せることによって、そのフォトクロミック作用の耐久性は更に一段と向上する。従つて本発明の化合物【I】は実用に供する場合、紫外線安定剤と混合して併用することが有利である。

紫外線安定剤としては、各種プラスチックに添加されている公知の紫外線安定剤が何ら制限なく使用し得る。本発明に於いて、化合物【I】の耐久性の向上を勘案すると、各種の紫外線安定剤の中でも、特に一重項状態の酸素の消光剤及びヒンダードアミン光安定剤が好適に使用し得る。

本発明に於いて好適に用いられる一重項状態の酸素の消光剤としては、Ni²⁺と有機配位子との錯体、コバルト(Ⅲ)－トリス－ジローブチルジチオカルバメート、鉄(Ⅲ)－ジイソプロピルジチオカルバメートおよびコバルト(Ⅱ)－ジイソプロピルジチオカルバメート等を挙げることができる。これらの一重項状態の酸素の消光剤の中でも、特にNi²⁺と有機配位子との錯体が好ましい。このような錯体を具体的に示すと、例えば下記のとおりである。

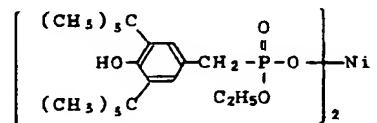
u - 1



[2,2'-テオビス(4-(1,1,3,3-

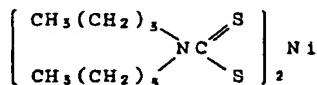
-テトラメチルブチル)フェノラト)ブチルアミン]ニッケル。

u - 2



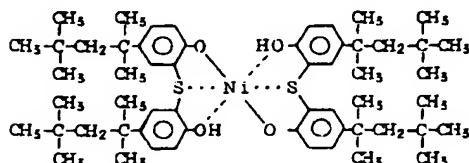
ニッケル-ビス[0-エチル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]ホスフォネート。

u - 3



ニッケル-ジブチルジチオカルバメート。

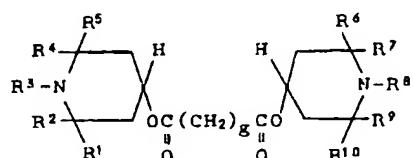
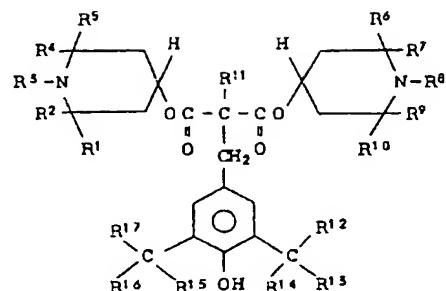
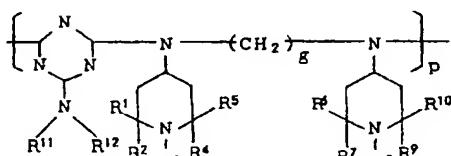
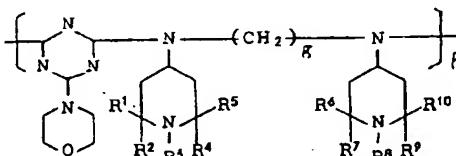
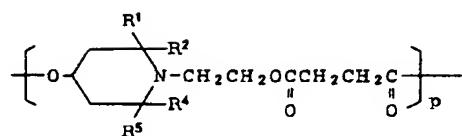
u - 4



ビス[2,2'-チオビス-4-(1,1,3,5-テトラメチルブチル)フェノラト]ニケル。

その他、フエロコーポレーション社からUV-チエクAM105, UV-チエクAM126およびUVチエクAM205の商品名で市販されているN1錯体を挙げることができる。

また、紫外線安定剤として好適な前記のヒンダードアミン光安定剤を具体的に例示するとのとおりである。

u - 5u - 6u - 7u - 8u - 9u - 10

(但し、上記式u-5～u-10中、R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶及びR¹⁷はアルキル基であり、R³, R⁸は水素原子又はアルキル基であり、p及びgは正の整数である。)

上記u-5～u-9中、アルキル基としては、炭素数特に制限されないが、一般にはこれらの化合物の入手の容易さ等の理由から1～12の範囲であることが好ましい。

さらに、ヒンダードアミン光安定剤として

は、住友化学製のSumisord LS-2000及びLS-2001（いずれも商品名）等を挙げることができる。

以上に述べた紫外線安定剤の中でも、特に前記一般式〔I〕で示される化合物のフォトクロミック作用の耐久性を向上させる化合物として好適に使用し得る化合物は、前記一般式u-1, u-3, u-5, u-6, u-8及びu-9で示される紫外線安定剤である。

前記した一般式〔I〕で示される化合物と上記の紫外線安定剤との配合割合は広い範囲から選択できるが、一般に得られる化合物〔I〕と紫外線安定剤を含む組成物の耐久性及び成分の溶出の防止を勘案すると、化合物〔I〕100重量部に対して紫外線安定剤を0.01～10,000重量部、さらに好ましくは50～400重量部とすることが好適である。

本発明の上記一般式〔I〕で示される化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の一般的の有機溶媒に良く溶ける。こ

のような溶媒に一般式 [I] で示される化合物を溶かしたとき、一般に溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると発色し、光を遮断すると速やかに元の無色にもどる良好な可逆的なフォトクロミック作用を呈する。このような一般式 [I] の化合物におけるフォトクロミック作用は、高分子固体マトリックス中でも起こり、可逆スピードは秒のオーダーである。かかる対象となる高分子マトリックスを形成する高分子重合体としては、本発明の一般式 [I] で示される化合物が均一に分散するものであればよく、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート、ポリ(アリルジグリコールカーボネート)などのポ

ク材として広範囲に利用でき、例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記録材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの種々の記録材料として利用できる。その他、本発明の化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレー材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。例えば、フォトクロミックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限がなく、具体的に例示するならば、本発明のフォトクロミック材料を均一に分散してなるポリマー薄膜をレンズ中にサンドウイッチする方法、あるいは、この化合物を例えばシリコーンオイル中に溶解して150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などがある。さらに、上記ポリマー薄膜を

リマー、あるいはこれらのポリマーの原料となるモノマー相互または該モノマーと他のモノマーとを共重合してなるポリマーなどが好適に用いられる。高分子重合体の分子量は特に制限されるものではないが、通常500～500,000の範囲から選択される。

前記した高分子重合体中に分散させる本発明の一般式 [I] の化合物の添加量は、一般には高分子重合体100重量部に対して0.001～70重量部、好ましくは0.005～30重量部、特に好ましくは0.1～1.5重量部の範囲である。また前記した紫外線安定剤を高分子重合体中へ混合して使用する場合、その量は、前記した一般式 [I] の化合物と紫外線安定剤との配合割合の範囲を維持するのが望ましい。

本発明の一般式 [I] の化合物におけるフォトクロミック作用は、従来公知のフルギド化合物よりも著しく耐久性に優れている。

従つて、本発明の化合物はフォトクロミッ

クレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などもある。さらに又、本発明のフォトクロミック化合物をあらかじめ有機レンズを形成しうるモノマー中へ分散させ、次いで重合硬化させてフォトクロミックレンズとすることも出来る。

〔効 果〕

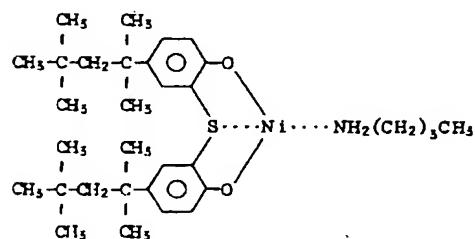
本発明の一般式 [I] に示した化合物は、高分子固体マトリックス中で、そのマトリックスの種類にはほとんど影響を受けず、一般的な状態では安定な無色を呈しているが、紫外線の照射を受けると直ちに発色し、紫外線の照射をやめると秒のオーダーでもとの無色にもどり、かつこれらの変色を耐久性よく繰り返す特性を有している。

〔実施例〕

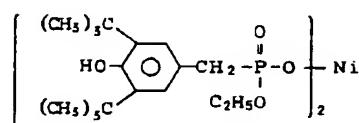
以下、実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例で使用した紫外線安定剤は以下の化合物である。

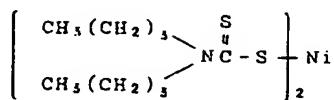
- シアソープ (Cyasorb) UV1084 (商品名: アメリカンサイアナミド社製)



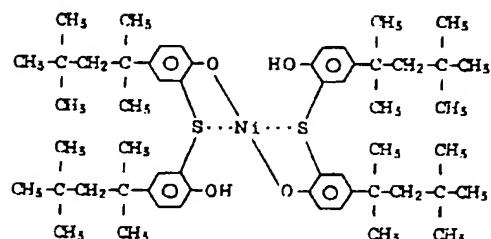
- イルガスタブ (Irgastab) 2002 (商品名: チバガイギー社製)



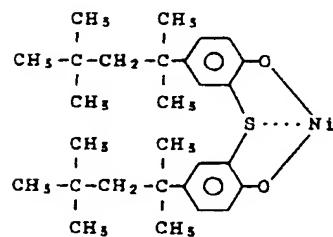
- ライレックス (Rylex) NBC (商品名: デュポン社製)



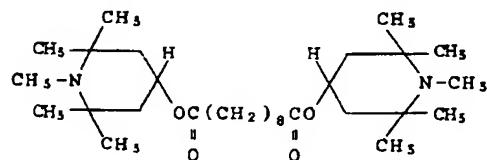
- UV-チエク (Chek) AM101 (商品名: フエロコ-ボレーション社製)



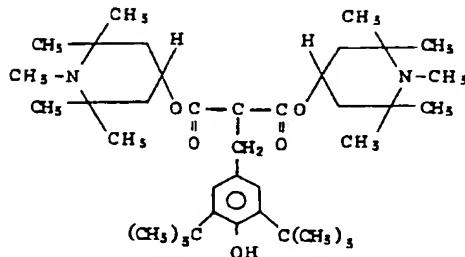
- UV-チエク (Chek) AM105 (商品名: フエロコ-ボレーション社製)



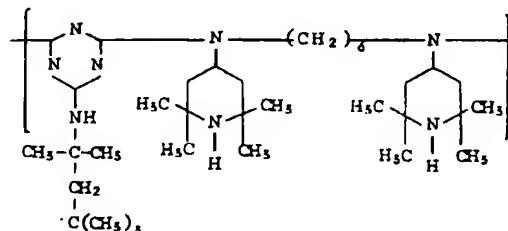
- チヌビン (Tinuvin) 765 (商品名: チバガイギー社製)



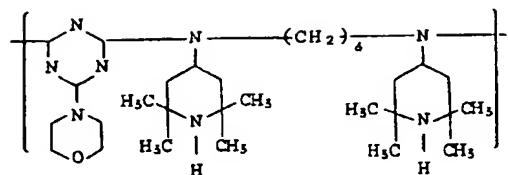
- チヌビン (Tinuvin) 144 (商品名: チバガイギー社製)



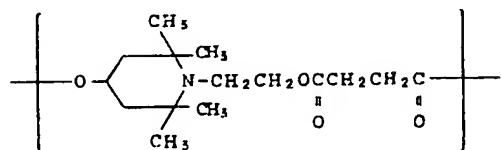
- キマソープ (Chimassorb) 994 (商品名: チバガイギー社製)



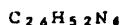
- シアソープ (Cyasorb) 3346 (商品名: アメリカンサイアナミド社製)



- チヌビン (Tinuvin) 622 (商品名: チバガイギー社製)



- スピヌベックス (Spinuvex) A-36 (商品名: ポルグワーナー社製)



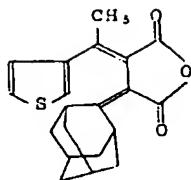
実施例 1

下記式の 3 -チエニルエチリデン -2 -アダマンチリデンコハク酸無水物 3.4 g (0.01 mol)

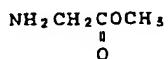
この化合物の元素分析値は C 66.79%, H 6.09%, N 3.36%, O 15.8%, S 7.96% であって、 $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$ に対する計算値である C 67.15%, H 6.08%, N 3.41%, O 15.6%, S 7.79% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル (第 1 図) を測定したところ、δ 7.0~8.0 ppm 付近にアロマティックなプロトンに基づく 2H のピーク、δ 2.7 ppm に $>\text{C}-\text{CH}_3$ 結合のプロトンに基づく 3H のピーク、δ 3.7 ppm 付近に $-\text{COCH}_3$ 結合のメチル基のプロ

トンに基づく 3H のピーク、δ 1.2~2.5 ppm にアダマンチリデン基のプロトンに基づく 14H のピーク、δ 3~5 ppm に 1~5 転位したプロトンと $>\text{N}-\text{CH}_2-$ 結合に基づく 3H のピークを示した。

さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) を測定したところ、δ 27~70 ppm 付近にアダマンチリデン基の炭素とメチレン



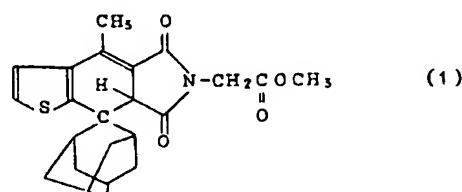
と下記式のグリシン -メチルエステル 1.78 g (0.02 mol)



をトルエンに溶解し、窒素雰囲気下で 50 ℃ で 2 時間加熱した。反応後、溶媒を除去して塩化アセチルに溶解し、1 時間還流し環化した。得られた化合物を 0-ジクロルベンゼン 中で 6 時間還流することにより、下記のフルギミド化合物(1)に転位した。この化合物は、溶離液としてベンゼンとエーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、クロロホルム及びヘキサンからの淡黄色針状結晶として 27% の収率で得られた。

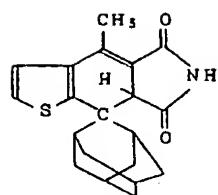
鎮の炭素に基づくピーク、δ 15.6 ppm 付近にメチル基の炭素に基づくピーク、δ 11.0~16.0 ppm 付近にチオフェン環の炭素に基づくピーク、δ 16.0~17.0 ppm 付近に $>\text{C}=\text{O}$ 結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は、下記の構造式で示されるフルギミド化合物(1)であることを確認した。

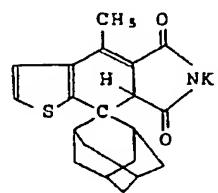


実施例 2

下記式のフルギミド化合物 3.4 g (0.01 mol)



をテトラヒドロフランに溶解し、これに金属カリウム 1 g を室温で反応させ、下記式のイミドカリ 3 g を得た。



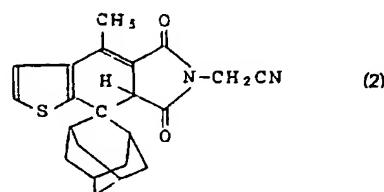
これと下記式のプロモアセトニトリル 1.2 g
(0.01 mol)

BrCH_2CN

をジメチルホルムアミド中で反応させることにより、下記のフルギミド化合物(2)を得た。

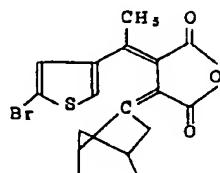
さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) を測定したところ、 δ 2.7~7.0 ppm 付近にアダマンチリデン基の炭素に基づくピーク、 δ 15.6 ppm 付近にメチル基の炭素に基づくピーク、 δ 11.0~16.0 ppm 付近にチオフェン環の炭素と $\text{C}=\text{O}$ 結合の炭素に基づくピーク、 δ 16.0~17.0 ppm 付近に $\text{C}=\text{O}$ 結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は下記の構造式で示されるフルギミド化合物(2)であることを確認した。

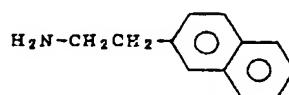


この化合物は、溶媒としてクロロホルムとヘキサンを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、ヘキサンからの淡黄色結晶として 57% の収率で得られた。この化合物の元素分析値は C 69.81%，H 5.80%，N 7.44%，O 8.50%，S 8.46% であって、 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ IC 対する計算値である C 69.84%，H 5.82%，N 7.41%，O 8.47%，S 8.47% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル(第2図)を測定したところ、 δ 7.0~7.5 ppm 付近にチオフェン環のプロトンに基づく 2 H のピーク、 δ 4.5 ppm 付近に $\text{C}=\text{O}$ 結合のプロトンに基づく 2 H のピーク、 δ 3.7 ppm 付近に 1.5 転位したプロトンに基づく 1 H のピーク、 δ 2.7 ppm 付近に $-\text{CH}_3$ 結合のプロトンに基づく 3 H のピーク、 δ 1.3~2.5 ppm 付近に $-\text{CH}_2-$ 結合のプロトンとアダマンチリデン基に基づくプロトンの 14 H のピークを示した。

実施例 3



上記のフルギド化合物 4 g (0.01 mol) と下記式の 2-ナフチルエチルアミン 3.5 g (0.02 mol)



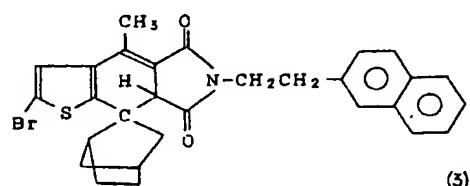
をトルエンに溶解し、窒素雰囲気下で 50°C で 2 時間加熱した。反応後、溶媒を除去して塩化アセチルに溶解し、1 時間還流し環化した。得られた化合物を O-ジクロルベンゼン中で 6 時間還流することにより、下記のフルギド化合物(3)に転位した。この化合物は、溶媒としてベンゼンとエーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製

され、クロロホルム及びヘキサンからの黄色針状結晶（融点142～143℃）として20%の収率で得られた。この化合物の元素分析値は、C 65.50%，H 4.85%，Br 14.98%，N 2.65%，O 6.01%，S 6.01%であつて、 $C_{29}H_{26}BrNO_2S$ に対する計算値であるC 65.42%，H 4.89%，Br 15.02%，N 2.63%，O 6.02%，S 6.03%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、δ 7.0～8.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく8Hのピーク、δ 3.8 ppm付近に1-5転位したプロトンと>N-CH₂-のプロトンに基づく3Hのピーク、δ 2.7 ppm付近に>C-CH₃結合のプロトンに基づく3Hのピーク、δ 1.3～2.5 ppm付近にC-CH₂-結合のプロトンとノルボルニリデン基のプロトンに基づく19Hのピークが現われる。

さらに¹³C-NMR（¹³C-NMR）を測定したところ、δ 27～52

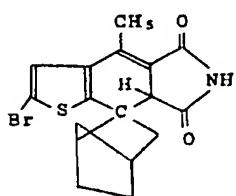
ppm付近にノルボルニリデン基の炭素とメチレン鎖の炭素に基づくピーク、δ 15.6 ppm付近にメチル基の炭素に基づくピーク、δ 11.0～16.0 ppm付近にチオフェン環の炭素とナフタレン環の炭素に基づくピーク、δ 1.60～1.70 ppm付近に>C=O結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は、下記の構造式で示されるフルギミド化合物(3)である事を確認した。

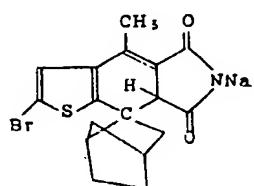


実施例 4

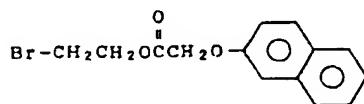
実施例3の2-ナフチルエチルアミンにかえて、NH₃を用いた以外は実施例3と同様にして下記の構造式のフルギミド化合物を得た。



この化合物6g（0.15 mol）をテトラヒドロフランに溶解し金属ナトリウムを室温で反応させ、下記式のイミドナトリウム5gを得た。



これと下記の2-ナフトキシ酢酸-2-ブロモエチルエステル

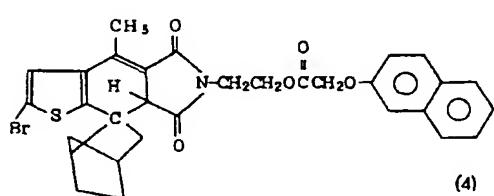


2g（0.01 mol）をジメチルホルムアミド中で反応させる事により、下記のフルギミド化合物(4)を得た。この化合物は、溶媒液としてクロロホルムとヘキサンを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、ヘキサンからの黄色針状結晶（融点123～125℃）として収率53%で得られた。この化合物の元素分析値はC 64.99%，H 4.70%，Br 13.87%，N 2.42%，O 14.02%であつて、 $C_{31}H_{27}BrNO_5$ の計算値であり、C 64.93%，H 4.71%，Br 13.95%，N 2.44%，O 13.96%に極めてよく一致した。またプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、δ 7.0～8.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく8Hのピーク、δ 3.0～5.0 ppm付近にC-CH₂-結合に基づくプロトンと1-5転位したプロトンに基づく7Hのピーク、δ 2.7 ppm付近にC-CH₃結合に基づく3Hのピーク、δ 1.0～2.2 ppmにノルボルニリデン基に基

づく10Hのピークを示した。

さらに¹³C-核磁気共鳴スペクトル(¹³C-NMR)を測定したところ、δ27~52 ppm付近にノルボルニリデン基の炭素とメチレン鎖の炭素に基づくピーク、δ15.6 ppm付近にメチル基の炭素に基づくピーク、δ110~160 ppm付近にチオフェン環の炭素とナフタレン環の炭素に基づくピーク、δ160~170 ppm付近に>C=O結合の炭素に基づくピークが現われる。

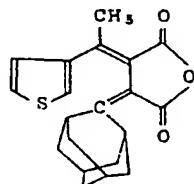
上記の結果から、単離生成物は下記の構造式で示されるフルギミド化合物(4)であることを確認した。



中で6時間還流することにより、下記のフルギミド化合物(5)に転位した。この化合物は、溶媒液としてベンゼンとエーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、クロロホルム及びヘキサンからの黄色針状結晶(融点120~123°C)として27%の収率で得られた。この化合物の元素分析値はC 74.63%, H 6.36%, N 2.43%, O 11.08%, S 5.50%であって、C₃₆H₃₇O₄NSに対する計算値であるC 74.61%, H 6.39%, N 2.42%, O 11.5%, S 5.53%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル(第3図)を測定したところ、δ7.0~8.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく9Hのピーク、δ2.7 ppmに>C-CH₃結合のプロトンに基づく3Hのピーク、δ0.8~1.2 ppmに-CH₂-CH₃結合のメチル基のプロトンに基づく3Hのピーク、δ1.2~2.5 ppmに-CH₂-結合とアダマンチリデン基のプロトンに基づく10Hのピークを示した。

実施例 5

下記式の3-チエニルエチリデン-2-アダマンチリデンとはく酸無水物3.4g(0.01 mol)



と下記式の2-アミノ酪酸-2-ナフチルエチルエステル2.1g(0.02 mol)

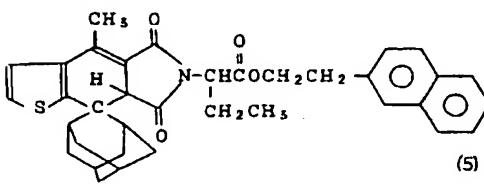


をトルエンに溶解し、窒素雰囲気下で50°Cで2時間加熱した。反応後、溶媒を除去して塩化アセチルに溶解し、1時間還流し環化した。得られた化合物を0-ジクロルベンゼン

中で6時間還流することにより、下記のフルギミド化合物(5)に転位した。この化合物は、溶媒液としてベンゼンとエーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、クロロホルム及びヘキサンからの黄色針状結晶(融点120~123°C)として27%の収率で得られた。この化合物の元素分析値はC 74.63%, H 6.36%, N 2.43%, O 11.08%, S 5.50%であって、C₃₆H₃₇O₄NSに対する計算値であるC 74.61%, H 6.39%, N 2.42%, O 11.5%, S 5.53%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル(第3図)を測定したところ、δ7.0~8.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく9Hのピーク、δ2.7 ppmに>C-CH₃結合のプロトンに基づく3Hのピーク、δ0.8~1.2 ppmに-CH₂-CH₃結合のメチル基のプロトンに基づく3Hのピーク、δ1.2~2.5 ppmに-CH₂-結合とアダマンチリデン基のプロトンに基づく10Hのピークを示した。

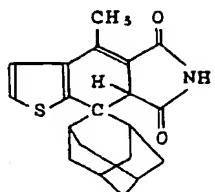
さらに¹³C-核磁気共鳴スペクトル(¹³C-NMR)を測定したところ、δ27~52 ppm付近にアダマンチリデン基の炭素とメチレン鎖の炭素に基づくピーク、δ15.6 ppm付近にメチル基の炭素に基づくピーク、δ110~160 ppm付近にチオフェン環の炭素とナフタレン環の炭素に基づくピーク、δ160~170 ppm付近に>C=O結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は、下記の構造式で示されるフルギミド化合物(5)であることを確認した。

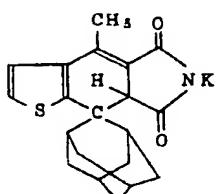


実施例 6

下記式のフルギミド化合物 3.4 g (0.01 mol)



をテトラヒドロフランに溶解し、これに金属カリウム 1.8 g を室温で反応させ、下記式のイミドカリ 3.8 g を得た。

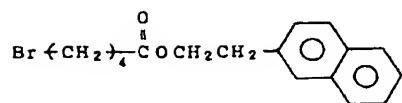


これと下記式の 5 - ブロモ吉草酸 1 - ナフチルエチル 1.8 g (0.01 mol)

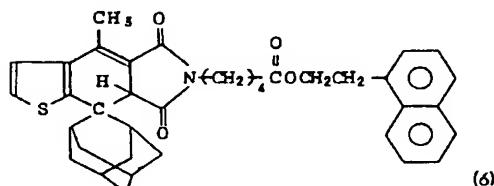
2 H のピーク、δ 3.7 ppm 付近に 1 - 5 族位したプロトンと >N-CH₂-結合のプロトンに基づく 3 H のピーク、δ 2.7 ppm 付近に C-CH₃ 結合のプロトンに基づく 3 H のピーク、δ 1.3 ~ 2.5 ppm 付近に C-CH₂-結合のプロトンとアダマンチリデン基に基づくプロトンの 2.2 H のピークを示した。

さらに ¹³C-NMR を測定したところ、δ 2.7 ~ 5.2 ppm 付近にアダマンチリデン基の炭素とメチレン鎖の炭素に基づくピーク、δ 1.5 ~ 6.0 ppm 付近にメチル基の炭素に基づくピーク、δ 1.10 ~ 1.60 ppm 付近にチオフェン環の炭素とナフタレン環の炭素に基づくピーク、δ 1.60 ~ 1.70 ppm 付近に >C=O 結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は下記の構造式で示されるフルギミド化合物(6)であることを確認した。

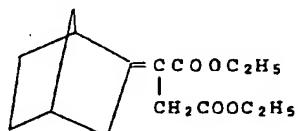


をジメチルホルムアミド中で反応する事により、下記のフルギミド化合物(6)を得た。この化合物は、溶離液としてクロロホルムとヘキサンを用いてシリカゲル上のクロマトグラフィーにより精製され、ヘキサンからの黄色結晶（融点 117 ~ 119 °C）として 57 % の収率で得られた。この化合物の元素分析値は C 74.65 %, H 6.61 %, N 2.39 %, O 10.93 %, S 5.42 % であつて、C₃₇H₃₉NO₄S に対する計算値である C 74.87 %, H 6.58 %, N 2.36 %, O 10.79 %, S 5.40 % に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、δ 7.0 ~ 8.0 ppm 付近にアロマティックなプロトンに基づく 9 H のピーク、δ 4.4 ppm 付近に >C=O-CH₂-結合のプロトンに基づく



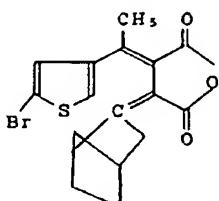
実施例 7

5 - ブロモ - 3 - アセチルチオフェン 1.0 g (0.049 mol) と下記式のノルボルニリデンコハク酸ジエチル 1.69 g (0.064 mol)

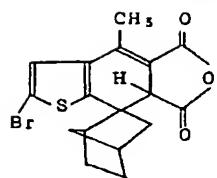


とをトルエン 200 mL に溶解した溶液を調製した。次いで、水素化ナトリウム 5 g をトルエン 200 mL 中に分散した溶液中に、上記のトルエン溶液を液温が 0 °C 以下になるようにして窒素気流下に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま液温を 0 °C 以下に保って、

10時間強く攪拌した。過剰の10%アルコール性水酸化カリウム溶液で加水分解した後、塩酸による酸性化によって得られたジカルボン酸を塩化アセチル100ccで処理し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式のフルギド化合物10.2gを得た。



得られた化合物を O -ジクロロベンゼン中で
8時間還流することにより、下記のフルギド
化合物(7)に転位した。



この化合物は、溶離液としてベンゼン-エーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、クロロホルム及びヘキサンからの黄色針状結晶（融点 193～195°C）として 34% の収率で得られた。この化合物の元素分析値は、C 52.93%，H 3.92%，S 8.48% および Br 20.98% であって、 $C_{17}H_{15}O_3S_1Br_1$ ICに対する計算値である C 53.84%，H 3.96%，S 8.46% および Br 21.09% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル（第4図）を測定したところ、δ 7.2 ppm 付近にチオフェン環のプロトンに基づく 1H のピーク、δ 4.0 ppm 付近に 1-5 転位した 1H のピーク、δ 2.6 ppm 付近に $>C-CH_3$ 結合

のプロトンに基づく3Hのピーク、δ1.2～2.5 ppm付近にノルボルニリデン基のプロトンに基づく10Hの幅広いピークを示した。

鳴スペクトル及び ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定した結果から、第1表に示す構造式(8)～(100)で示される化合物を確認した。

さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}C -NMR) を測定したところ、 δ 27~52 ppm 付近にノルボルニリデン基の炭素 ---C=C--- 基に基づくピーク、 δ 15.6 ppm 付近にメチル基の炭素に基づくピーク、 δ 11.0 ~ 16.0 ppm 付近にチオフェン環の炭素 ---C=C--- 基に基づくピーク、 δ 16.0 ~ 17.0 ppm 付近に $>\text{C=O}$ 結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は上記の構造式(7)で示される化合物であることを確認した。

实施例 8

実施例1～7と同様にして第1表に示した原料から各種のフルギド化合物又はフルギミド化合物を合成した。

得られた化合物について、それぞれ実施例 1～7 と同様に元素分析、プロトン核磁気共

第 1 表

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)												
				計 算 値					実 験 値							
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S		
B		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{NO}_2$		21	64.08	5.83	6.80	15.52	7.77	—	64.12	5.81	6.84	15.50	7.73	
9		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Cl}$		19	66.75	5.56	2.99	10.27	6.85	Cl	66.71	5.52	2.93	10.35	6.86	Cl
10		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CCH}_3$		16	76.55	5.82	2.63	9.00	6.00	—	76.51	5.80	2.67	8.98	6.04	—
11		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}-\text{CH}_3$		23	60.66	5.49	9.23	17.59	7.03	—	60.71	5.52	9.17	17.53	7.07	—

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)												
				計 算 値					実 験 値							
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S		
12		$\text{CH}_3\text{H}_2\text{NCHCOCH}_3$		26	68.85	5.54	2.77	15.83	—	Cl	68.91	5.50	2.72	15.79	—	Cl
13		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{OCH}_2\text{CN}$		24	57.87	4.61	5.87	10.07	6.71	Cl	57.89	4.60	5.92	10.09	6.67	Cl
14		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		20	71.22	6.47	5.04	17.27	—	—	71.26	6.42	5.08	17.24	—	—
15		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_3$		19	70.88	7.54	8.55	13.03	—	—	70.93	7.52	8.59	12.96	—	—

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)													
				計算値					実験値								
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他					
16		H ₂ NCH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		21	67.61	5.84	282	16.08	—	7.65	67.70	5.80	284	16.06	—	7.60	
17		CH ₃ H ₂ N-C≡N CH ₃		18	76.82	7.27	4.84	11.07	—	—	76.80	7.31	4.78	11.11	—	—	
18		H ₂ NCH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₂ H ₅ O O		16	46.42	225	1.75	7.99	3.99	35.19	46.37	2.24	17.9	7.96	4.02	33.16	4.46
19		H ₂ NCH ₂ COCH ₂ CH(C ₂ H ₅) ² O O		21	56.11	5.29	2.85	13.01	6.51	16.24	54.19	5.24	2.86	12.86	6.56	16.29	

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)												
				計算値					実験値							
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他				
20		C ₂ H ₅ H ₂ NCH ₂ OOCCH ₂ NO ₂ O		19	65.57	6.38	7.65	20.40	—	—	65.64	6.42	7.60	20.34	—	—
21		CH ₃ H ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ Br O		23	63.36	7.14	2.17	9.94	4.97	12.41	63.43	7.09	2.19	9.87	5.02	12.40
22		C ₂ H ₅ H ₂ NCHCN		21	72.56	6.05	6.51	7.44	7.44	—	72.50	6.11	6.53	7.39	7.47	—
23		CH ₃ H ₂ NCHCOCH ₃ O		25	64.98	5.95	2.60	17.86	—	6.60	67.04	5.92	2.45	17.85	—	6.54

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)											
				計算値					実験値						
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	
24		H ₂ N-C ₆ H ₄ -NO ₂	26	67.30	5.61	4.76	16.31	—	C ₂ 6.02	67.39	5.70	4.69	16.22	— 6.00	
25		H ₂ NCH ₂ CN-CH ₂ CH ₂ Br OH	21	50.06	4.55	5.31	12.14	6.07	C ₂ 6.72 Br 15.15	50.12	4.49	5.37	12.04	6.12	4.68 Br 15.18
26		H ₂ N-CH ₂ -C ₆ H ₅	20	75.92	7.91	4.92	5.62	5.42	—	75.86	7.94	4.96	5.65	5.59	—
27		BrCH ₂ COCH ₃	25	67.15	6.08	5.41	15.57	7.79	—	67.21	6.11	5.36	15.60	7.72	—

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)											
				計算値					実験値						
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	
28		BrCH ₂ CN	11	72.93	6.08	7.73	13.26	—	—	72.87	6.14	7.67	13.32	—	
29		BrCH ₂ COCH ₂ CH ₂ CN	35	71.40	6.65	7.35	8.40	—	C ₂ 6.20	71.49	6.60	7.32	8.35	— 6.24	
30		C ₂ H ₅ BrCH ₂ CC ₂ H ₅ NO ₂	40	66.67	7.07	4.71	21.55	—	—	66.74	7.02	4.64	21.60	—	
31		BrCH ₂ CNCH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅ OH	36	67.50	6.12	4.63	11.60	5.29	C ₂ 5.86	67.59	6.17	4.56	10.63	5.22	5.83

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元 素 分 析 値 (%)									
				計 算 値					実 験 値				
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O
32			27	70.07	7.06	3.41	19.46	—	—	70.12	7.12	3.34	19.44
33			37	67.24	6.03	6.03	6.90	13.79	—	67.19	6.06	6.09	6.82
34			36	61.16	5.95	1.98	11.53	4.53	—	61.24	5.89	1.94	11.34
35			29	68.00	6.03	2.56	17.55	5.85	—	68.02	6.09	2.52	17.48

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元 素 分 析 値 (%)									
				計 算 値					実 験 値				
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O
36			31	65.95	6.37	3.08	17.58	7.03	—	65.99	6.41	3.02	17.49
37			33	65.19	5.45	3.46	11.85	14.07	—	65.22	5.49	3.41	11.86
38			30	63.98	5.50	2.41	11.01	11.01	—	64.04	5.46	2.44	10.96
39			18	65.79	5.32	2.33	15.29	—	Br	65.81	5.34	2.31	15.25

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	C	H	N	O	S	その他
40			21	77.49	6.11	2.44	13.96	—	—	77.61	6.02	2.37	14.00	—
41			23	65.72	4.61	2.02	11.53	4.61	1.51	65.78	4.53	2.05	11.43	4.64
42			25	78.53	5.52	2.86	6.54	6.54	—	78.50	5.57	2.88	6.55	6.50
43			26	73.51	5.96	4.64	15.89	—	—	73.56	5.91	4.60	15.93	—

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	C	H	N	O	S	その他
44			23	73.21	5.95	4.17	11.90	4.76	—	73.17	5.91	4.21	11.92	4.79
45			25	71.10	5.93	4.48	12.81	—	C4	71.04	5.97	4.39	12.88	—
46			24	65.89	5.94	2.08	14.25	—	Br	65.81	5.97	2.09	14.24	—
47			22	69.32	6.11	2.31	5.28	5.28	C4	69.27	6.16	2.35	5.24	5.32

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)											
				計 算 値						実 験 値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他
48			21	80.25	7.32	2.23	5.10	5.10	-	80.20	7.38	2.17	5.09	5.16	-
49			27	42.51	4.88	2.28	13.02	-	C4	62.57	4.83	2.31	12.95	-	C4
50			48	69.19	5.95	7.57	11.53	5.77	-	69.24	5.91	7.64	11.48	5.73	-
51			51	80.52	6.71	2.29	5.24	5.24	-	80.59	6.67	2.24	5.24	5.26	-

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)											
				計 算 値						実 験 値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他
52			52	44.59	5.21	2.43	8.33	5.56	Br	64.62	5.18	2.59	8.31	5.59	Br
53			51	67.44	5.19	2.02	9.22	4.61	Br	67.51	5.14	2.09	9.05	4.65	Br
54			53	75.62	6.14	2.32	10.61	5.31	-	75.69	6.11	2.26	10.66	5.28	-
55			47	64.66	4.88	2.36	16.16	-	C4	64.72	4.83	2.39	16.15	-	C4

No	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算 値					実 験 値					
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他		
56			41	77.76	5.78	2.45	14.01	—	—	77.81	5.72	2.42	14.05	—
57			53	75.00	6.76	4.73	13.51	—	—	74.91	6.82	4.70	13.57	—
58			50	65.15	5.08	7.36	16.81	5.60	—	65.22	5.04	7.34	16.76	5.64
59			57	78.73	5.77	2.78	12.72	—	—	78.79	5.71	2.81	12.69	—

No	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算 値					実 験 値					
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他		
60			56	76.43	6.37	4.46	12.74	—	—	76.37	6.29	4.52	12.82	—
61			49	60.89	4.58	4.58	13.10	5.24	11.61	60.82	4.54	4.62	13.09	5.29
62			25	75.98	6.52	2.61	8.94	5.96	—	75.91	6.58	2.64	8.88	5.99
63			24	77.68	6.30	2.39	8.18	5.45	—	77.74	6.26	2.42	8.10	5.48

No.	原 料	生 成 物	收率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
64			21	76.76	6.08	2.18	9.98	4.99	-	76.72	6.10	2.14	10.03	5.01
65			28	67.09	5.43	4.47	17.89	5.11	-	67.11	5.40	4.51	17.90	5.08
66			26	72.73	5.26	6.70	15.31	-	-	72.79	5.17	6.72	15.32	-
67			13	76.76	6.61	2.99	6.82	6.82	-	76.81	6.64	2.94	6.84	6.77

No.	原 料	生 成 物	收率 (%)	元素分析値 (%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
68			26	78.30	6.36	2.28	13.05	-	-	78.21	6.41	2.30	13.08	-
69			20	79.00	6.58	4.39	10.05	-	-	79.07	6.51	4.41	10.01	-
70			26	80.13	6.84	2.34	10.68	-	-	80.17	6.81	2.30	10.72	-
71			17	80.67	6.22	2.35	10.76	-	-	80.62	6.27	2.32	10.79	-

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計 算 値					実 験 値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
72		H ₂ N-CH ₂ -	21	79.40	5.86	2.65	6.05	6.05	—	79.47	5.81	2.67	6.03	6.02
73		Br-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	51	74.18	6.18	5.09	8.73	5.82	—	74.22	6.16	5.12	8.64	5.86
74		Br-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₂ -	53	74.34	6.19	2.48	11.33	5.66	—	74.38	6.22	2.42	11.38	5.60
75		Br-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₂ CH ₂ -	49	72.68	6.06	1.88	19.58	—	—	72.61	6.12	1.84	19.43	—

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計 算 値					実 験 値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
76		Br-(CH ₂) ₄ -COCH ₂ CH ₂ -	60	76.90	6.71	2.09	9.54	4.77	—	76.97	6.64	2.12	9.54	4.73
77		Br-(CH ₂) ₅ O-CH ₂ -Br	58	68.81	5.87	1.87	8.53	4.27	Br	68.88	5.82	1.89	8.48	4.24
78		Br-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₂ -	51	70.35	5.86	2.35	16.08	5.36	—	70.39	5.88	2.31	16.10	5.32
79		Br-(CH ₂) ₁₀ -	54	66.06	6.29	3.67	14.68	—	α	66.12	6.24	3.62	14.79	—
										9.29				9.23

No	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計算値					実験値					
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他		
80			57	68.24	5.35	2.34	5.35	5.35	13.36	68.31	5.32	2.30	5.38	5.37
81			59	76.52	5.51	4.06	13.91	—	—	76.59	5.47	4.02	13.92	—
82			52	78.98	6.76	2.56	5.85	5.85	—	78.92	6.81	2.52	5.87	5.88
83			57	71.38	5.58	5.20	11.90	5.95	—	71.42	5.64	5.14	11.91	5.89

No	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計算値					実験値					
	C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S	その他		
84			51	80.50	6.50	2.94	10.06	—	—	80.49	6.42	2.97	10.12	—
85			57	72.50	5.20	2.35	8.06	—	C ₂	72.47	5.14	2.39	8.06	—
86			23	72.00	5.14	—	13.71	9.14	—	72.44	5.01	—	13.53	9.02
87		“	32	55.84	5.96	—	12.67	8.45	Br	53.69	3.99	—	12.64	6.52

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
88			50	68.75	6.25	—	25.00	—	—	68.66	6.29	—	25.05	—
89		"	19	78.79	5.05	—	16.16	—	—	78.69	5.12	—	16.19	—
90		"	11	77.21	6.17	3.75	12.87	—	—	77.29	6.16	3.70	12.89	—
91		"	12	71.19	6.21	—	13.54	9.04	—	71.27	6.16	—	13.56	9.01

No.	原 料	生 成 物	収率 (%)	元素分析値(%)										
				計算値					実験値					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
92			26	66.28	5.81	—	18.40	9.30	—	66.35	5.74	—	18.45	9.26
93			10	64.25	4.93	—	13.71	—	Br	64.34	4.87	—	13.75	—
94			9	77.12	6.94	3.60	12.34	—	—	77.02	6.98	3.69	12.31	—

No.	原 料	生 成 物	收率 (%)	元素分析值 (%)										
				計算 値					實 驗 值					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
95			24	70.79	4.74	—	13.48	8.99	—	70.70	4.72	—	13.51	9.07
96			23	66.82	5.12	3.12	17.82	7.13	—	66.77	5.16	3.14	17.75	7.18
97			23	60.81	4.41	3.08	7.05	7.05	17.60	60.89	4.37	3.02	6.98	7.08

No.	原 料	生 成 物	收率 (%)	元素分析值 (%)										
				計算 值					實 驗 值					
				C	H	N	O	S	その他	C	H	N	O	S
98			32	76.54	5.69	3.19	7.29	7.29	—	76.61	5.62	3.21	7.32	7.24
99			16	70.07	7.06	3.41	19.46	—	—	70.01	7.09	3.46	19.44	—
100			19	76.24	5.41	3.29	7.53	7.53	—	76.32	5.33	3.24	7.55	7.56

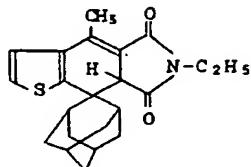
実施例 9

実施例1～8で製造した製造式(1)～(100)で示される化合物0.5重量部をポリメタクリル酸メチル1.0重量部及びベンゼン1.00重量部を用いて溶媒分散させ、スライドグラス(11.2×3.7cm)上でキャストフィルムをつくった。このフィルムの厚みは0.1mmになるようにした。このフォトクロミックフィルムにスガ試験機株式会社製のキセノンランプ(出力:2.5kW、光源:キセノン・ロングランプ・アークランプ)によりキセノン光を照射し、初期発色濃度(吸光度)、最大吸収波長(λ_{max})及びJIS L 0843, JIS B 7754に準じて疲労寿命($T^{1/2}$)を測定した。

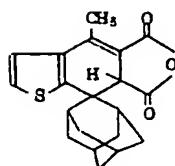
$T^{1/2}$ は上記のフィルムをフェードメーターに照射したとき、発色濃度が初期値の半分に減衰するのに要する時間として定義される。

測定結果を第2表に示す。なお、比較のた

めに下記の(X)及び(Y)で示される化合物についても同様にフィルムを作成し、疲労寿命を測定した。



(X)



(Y)

第 2 表

番	化合物の番	初期発色濃度 (%)	$T^{1/2}$ (時間)	λ_{max} (nm)
1	(1)	0.62	38	535
2	(2)	0.83	46	553
3	(3)	0.42	13	535
4	(4)	0.39	21	532
5	(5)	0.51	24	520
6	(6)	0.49	16	538
7	(7)	0.38	15	520
8	(8)	0.72	30	556
9	(9)	0.59	30	542
10	(10)	0.58	40	601
11	(11)	0.61	39	525
12	(12)	0.79	31	560
13	(13)	0.72	41	526
14	(14)	0.82	42	490
15	(15)	0.62	38	595
16	(16)	0.84	31	492
17	(17)	0.49	48	550
18	(18)	0.52	41	519
19	(19)	0.47	43	520
20	(20)	0.39	40	576
21	(21)	0.52	36	576
22	(22)	0.41	49	515
23	(23)	0.77	40	526
24	(24)	0.41	29	583
25	(25)	0.88	33	510

番	化合物の番	初期発色濃度 (%)	$T^{1/2}$ (時間)	λ_{max} (nm)
26	(26)	0.47	44	560
27	(27)	0.60	38	538
28	(28)	0.90	48	535
29	(29)	0.71	44	576
30	(30)	0.50	36	570
31	(31)	0.80	37	580
32	(32)	0.49	38	550
33	(33)	0.48	43	590
34	(34)	0.59	36	500
35	(35)	0.79	41	580
36	(36)	0.72	42	575
37	(37)	0.91	37	535
38	(38)	0.70	34	575
39	(39)	0.38	34	492
40	(40)	0.37	24	489
41	(41)	0.30	21	530
42	(42)	0.32	10	513
43	(43)	0.34	22	540
44	(44)	0.33	23	586
45	(45)	0.27	24	582
46	(46)	0.41	22	495
47	(47)	0.52	13	529
48	(48)	0.67	10	585
49	(49)	0.49	20	503
50	(50)	0.32	14	535
51	(51)	0.33	15	592

No.	化合物の名	初期発色濃度 (%)	$T^{\frac{1}{2}}$ (時間)	λ_{max} (nm)
52	(52)	0.31	20	535
53	(53)	0.27	17	507
54	(54)	0.69	22	509
55	(55)	0.70	22	499
56	(56)	0.41	23	546
57	(57)	0.51	24	592
58	(58)	0.32	22	556
59	(59)	0.47	20	486
60	(60)	0.49	21	562
61	(61)	0.50	21	512
62	(62)	0.60	21	529
63	(63)	0.65	22	584
64	(64)	0.70	21	596
65	(65)	0.70	17	547
66	(66)	0.80	19	556
67	(67)	0.42	12	515
68	(68)	0.85	21	487
69	(69)	0.60	21	576
70	(70)	0.90	22	490
71	(71)	0.60	11	579
72	(72)	0.52	12	498
73	(73)	0.42	24	515
74	(74)	0.53	23	515
75	(75)	0.77	21	480
76	(76)	0.82	14	488
77	(77)	0.82	19	597

No.	化合物の名	初期発色濃度 (%)	$T^{\frac{1}{2}}$ (時間)	λ_{max} (nm)
78	(78)	0.72	20	529
79	(79)	0.87	15	478
80	(80)	0.85	12	537
81	(81)	0.51	20	581
82	(82)	0.47	13	508
83	(83)	0.44	13	492
84	(84)	0.81	12	470
85	(85)	0.62	12	470
86	(86)	0.41	10	550
87	(87)	0.29	12	510
88	(88)	0.28	8	550
89	(89)	0.44	13	530
90	(90)	0.32	9	526
91	(91)	0.33	11	555
92	(92)	0.31	12	534
93	(93)	0.51	12	518
94	(94)	0.49	12	546
95	(95)	0.53	11	540
96	(96)	0.64	9	521
97	(97)	0.31	8	506
98	(98)	0.25	11	513
99	(99)	0.24	8	510
100	(100)	0.31	8	508
比較例1	(X)	0.70	3	530
" 2	(Y)	0.60	3.5	535

さらに、上記と同様にして作成したキャストフィルムの退色速度を次のようにして求めた。キャストフィルムに東芝(株)製の水銀ランプSHL-100を20℃±1℃、距離10cmで60秒間照射した。その後、照射をやめ、(株)日立製作所製分光光度計220Aを用いて測定したキャストフィルムの吸光度の変化により退色速度を求めた。退色速度は、60秒間の光照射後、上記のキャストフィルムの吸光度が、((60秒間の光照射直後の最大吸収波長におけるキャストフィルムの吸光度)-(最大吸収波長における未照射のキャストフィルムの吸光度))の1/2まで低下するのに要する時間で表わした。結果を第3表に示した。

第3表

No.	化合物の名	退色速度(秒)
1	(1)	39
2	(2)	26
3	(3)	71
4	(4)	52
5	(5)	58
6	(6)	76
7	(7)	21
比較例	(Y)	120

実施例10

実施例1~8で製造した化合物0.1gをシリコンオイル100cc中に溶解させ厚さ2mmのポリ(アリルジグリコールカルボネート)よりなるレンズ表面に200℃、1時間の条件で含浸させた。その時の濃度は、 10×10^{-4} mol/gとなるように調製した。このフィルムの耐久性を実施例9と同様にして測定した。結果を第4表に示す。

第 4 表

番	化合物番	$T^{1/2}$ (時間)	λ_{max} (nm)	初期発色濃度 (%)
1	(1)	40	540	0.50
2	(2)	50	562	0.64
3	(5)	31	520	0.40
4	(8)	32	562	0.56
5	(10)	43	610	0.47
6	(14)	42	500	0.63
7	(24)	33	590	0.32
8	(28)	49	540	0.72
9	(29)	45	583	0.56
10	(41)	25	524	0.24
11	(53)	21	515	0.21
12	(55)	24	505	0.56
13	(61)	24	521	0.40
14	(62)	25	530	0.48
15	(64)	24	598	0.56
16	(68)	23	495	0.68
17	(78)	21	534	0.57
18	(82)	14	515	0.38
19	(83)	14	499	0.33
20	(85)	14	478	0.56

実施例 1-1

ベンゼン100部、ポリメタクリル酸メチル10重量部、実施例1で得られたフルギミド化合物、紫外線安定剤として第5表に示す化合物をそれぞれ0.2重量部を加えて溶解させ、スライドグラス(11.2×3.7cm)上でキヤストフィルムをつくった。

厚みは0.1mmになるように調製した。このフォトクロミックフィルムをスガ試験機株式会社製のキセノンロングライフエードスターFAL-25AX-HCにより実施例9と同様にして疲労寿命を測定した。結果を第5表に示した。

第 5 表

番	紫外線安定剤	$T^{1/2}$ (時間)
1	シアソープ UV 1084	152
2	イルガスタブ 2002	147
3	ライレックス NBC	158
4	UV チエクAM 101	144
5	UV チエクAM 105	133
6	UV チエクAM 126	168
7	チヌビン 765	159
8	キマソープ 944	138
9	シアソープ 3346	165
10	チヌビン 622	160
11	スピヌベックスA-36	148
12	チヌビン 144	152

実施例 1-2

実施例1-1で用いたフルギミド化合物を実施例2で得られたフルギミド化合物にかえた以外は、すべて実施例1-1と同様にした。結果を第6表に示した。

第 6 表

番	紫外線安定剤	$T^{1/2}$ (時間)
1	シアソープ UV 1084	182
2	イルガスタブ 2002	176
3	ライレックス NBC	190
4	UV チエクAM 101	173
5	UV チエクAM 105	160
6	UV チエクAM 126	196
7	チヌビン 765	191
8	キマソープ 944	166
9	シアソープ 3346	198
10	チヌビン 622	192
11	スピヌベックスA-36	178
12	チヌビン 144	182

実施例 1.3

実施例 1.1において第 7 表に示したように紫外線安定剤の添加量を変えた以外は、すべて実施例 1.1 と同様にした。結果を第 7 表に示した。

第 7 表

	紫外線安定剤			$T_{\frac{1}{2}}$ (時間)
	種類	添加量	フルギミド化合物 100重量部に対する添加割合 (重量部)	
1	シアソープ UV1084	0.002	1	110
2	"	0.1	50	140
3	"	20	10.000	180
4	"	0.8	400	150
5	チヌピン 765	0.002	1	106
6	"	0.1	50	152
7	"	20	10.000	182
8	"	0.8	400	166

実施例 1.4

実施例 1.1において、用いたフルギミド化合物の種類を第 8 表に示す化合物にえた。紫外線安定剤としてシアソープ UV1084 を用いた以外は、すべて実施例 1.1 と同様にした。結果を第 8 表に示した。

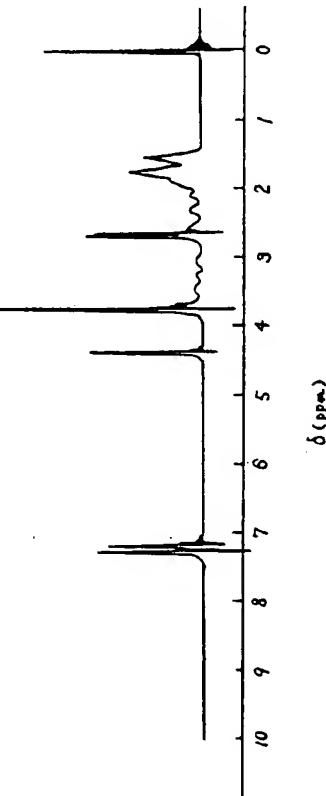
第 8 表

No.	化合物の番号	$T_{\frac{1}{2}}$ (時間)
1	(3)	77
2	(4)	81
3	(6)	65
4	(10)	179
5	(12)	160
6	(17)	188
7	(36)	186
8	(41)	77
9	(50)	52
10	(53)	52
11	(60)	78
12	(62)	80
13	(67)	80
14	(72)	51
15	(81)	66

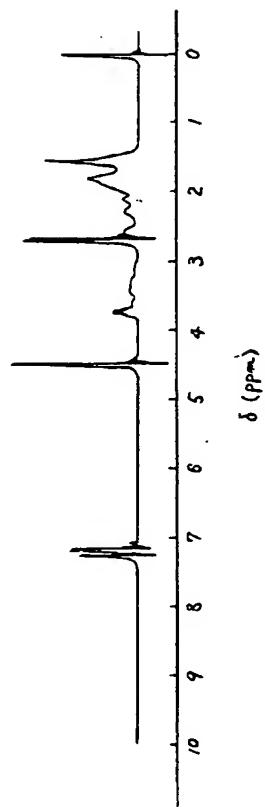
4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図、第 3 図及び第 4 図は、夫々実施例 1、実施例 2、実施例 5 及び実施例 7 で得られた化合物の ¹H-核磁気共鳴スペクトルのチャートである。

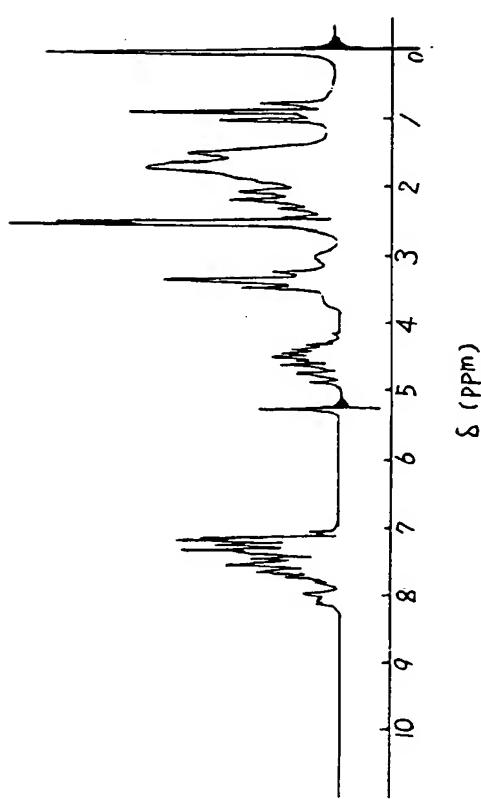
特許出願人
徳山吉連株式会社

図
一
観

第2図



第3図



第4図

